

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07. 5. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月 7日

出願番号
Application Number: 特願2003-129347
[ST. 10/C]: [JP 2003-129347]

出願人
Applicant(s): 独立行政法人理化学研究所

REC'D 01 JUL 2004

WIPO

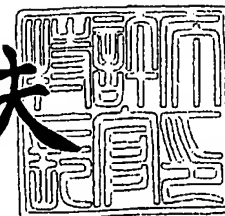
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A31321J

【提出日】 平成15年 5月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 藤川 茂紀

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所内

 【氏名】 国武 豊喜

【特許出願人】

 【識別番号】 000006792

 【氏名又は名称】 理化学研究所

【代理人】

 【識別番号】 110000109

 【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

 【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 170347

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0205404

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノ材料の製造方法およびナノ材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体基材上にリソグラフィー法により鋳型を形成する工程と、形成された鋳型上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、形成された鋳型を除去して金属酸化物ナノ構造体または有機／金属酸化物複合ナノ構造体を形成する工程とを有するナノ材料の製造方法。

【請求項 2】 固体基材上にリソグラフィー法により鋳型を形成する工程と、形成された鋳型上に高分子薄膜を形成する工程と、形成された高分子薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、形成された高分子薄膜または鋳型および高分子薄膜を除去して金属酸化物ナノ構造体または有機／金属酸化物複合ナノ構造体を形成する工程とを有するナノ材料の製造方法。

【請求項 3】 有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分を除去する工程を有する請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 前記固体基材または固体基材および鋳型と、前記金属酸化物ナノ構造体または有機／金属酸化物複合ナノ構造体とを分離する工程を有する請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 前記固体基材または前記固体基材および鋳型と、前記有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体とを分離する工程を有する請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 6】 前記金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の少なくとも一部を有機化合物層で被覆する工程を有する請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】 前記金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程において、下記の過程を少なくとも 1 回行う請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。

(a) 形成面に存在しまたは導入された水酸基またはカルボキシル基と縮合反応

し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を形成面に接触させる過程

（b）形成面に存在する金属化合物を加水分解して金属酸化物を得る過程

【請求項 8】 鋳型として有機化合物からなる鋳型を用いる請求項 1～7 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 9】 前記鋳型、高分子薄膜および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物の除去が、プラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成から選ばれる少なくとも一種の処理方法により行われる請求項 1～8 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 10】 固体基材上に鋳型および金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がこの順に形成された構造体から鋳型に対応する部分が除去された構造を有するナノ材料。

【請求項 11】 固体基材上に鋳型、高分子薄膜、および金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がこの順に形成された構造体から高分子薄膜または鋳型および高分子薄膜に対応する部分が除去された構造を有するナノ材料。

【請求項 12】 有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造を有する請求項 10 または 11 に記載のナノ材料。

【請求項 13】 固体基材が分離された構造を有する請求項 10 または 12 に記載のナノ材料。

【請求項 14】 固体基材および鋳型が分離された構造を有する請求項 11 または 12 に記載のナノ材料。

【請求項 15】 金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の少なくとも一部が有機化合物層で被覆された構造を有する請求項 13 または 14 に記載のナノ材料。

【請求項 16】 前記鋳型、高分子薄膜および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分の除去がプラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理により行われる請求項 10～15 のいずれか一項に記載のナノ材料。

【請求項 17】 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の製造方法により得られるナノ材料。

【請求項 18】 自己支持性を持つ請求項 10～17 のいずれか一項に記載のナノ材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノ材料の製造方法およびナノ材料に関する。より詳しくは、本発明は、リソグラフィー法により形成された鋳型を用いて 3 次元ナノ構造体を安価に量産することのできる、ナノ材料の製造方法およびナノ材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

3 次元ナノ構造を有する金属酸化物または有機化合物と金属酸化物からなる複合材料は、対応するバルク材料とは異なる物理的・化学的特性を示すため、基礎および応用研究の両研究面から大きな注目を集めている。例えば、中空のナノ構造体は、包接化学、電気化学、材料、生医学、センサ、触媒作用および分離技術を含む様々な分野で役立つことが期待されている。

【0003】

従来、中空ナノ構造体は、鋳型法と呼ばれる手法で作成されてきた。例えば、溶液に分散した微粒子表面を薄膜で被覆し、鋳型微粒子を除去することで、球状カプセル構造を作製する方法が知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。しかし、この方法では、溶液中に分散可能なナノサイズの鋳型構造物を形成するのは困難であり、鋳型構造のデザイン設計上、限界があるという課題があった。

【0004】

一方、レーザー描画による立体リソグラフィー法などにより立体構造体を直接作製する方法が知られている（例えば、非特許文献 2 参照）。しかし、この方法では、固体基板上に作製されるパターンのサイズがマイクロメートルのオーダーであるため、ナノサイズの構造体を作製することは困難であるという課題があっ

た。

【0005】

【非特許文献1】

Frank Caruso, "Nanoengineering of particle surfaces", Advanced Materials 13(1), pp11-22 (2001)

【非特許文献2】

Marc J. Madou著、"Fundamentals of Microfabrication, the science of Miniaturization" 第2版、CRC Press社(米国)、66-67頁

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来の鋳型法ではサイズと形状のデザインという面から大きな制約があり、この課題を克服する新規な3次元ナノ構造体の作製方法の開発が要望されている。そこで、本発明は、鋳型を用いて3次元ナノ構造体を作成する新規なナノ材料の製造方法およびナノ材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、リソグラフィー法により形成された鋳型を用いることにより、従来法では複雑なプロセス、あるいは作製そのものが困難であった3次元ナノ構造体を温和な条件かつ低コストで大量に製造できる手法を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、固体基材上にリソグラフィー法により鋳型を形成する工程と、形成された鋳型上に金属酸化物薄膜または有機/金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、形成された鋳型を除去して金属酸化物ナノ構造体または有機/金属酸化物複合ナノ構造体を形成する工程とを有するナノ材料の製造方法、あるいは固体基材上にリソグラフィー法により鋳型を形成する工程と、形成された鋳型上に高分子薄膜を形成する工程と、形成された高分子薄膜上に金属酸化物薄膜または有機/金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、形成された高分子薄膜または鋳型および高分子薄膜を除去して金属酸化物ナノ構造体または有機/金属酸化物複合ナノ構造体を形成する工程とを有するナノ材料の製造方法により達成

される。

【0008】

本発明の製造方法は、さらに前記有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分を除去する工程を有することができる。また、本発明の製造方法は、固体基材または固体基材および鋳型と、前記金属酸化物ナノ構造体、前記有機／金属酸化物複合ナノ構造体、前記有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体とを分離する工程を有することができる。また、本発明の製造方法は、形成される金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の少なくとも一部を有機化合物層で被覆する工程を有することができる。

【0009】

また、本発明の製造方法は、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程において、(a) 形成面に存在しまたは導入された水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物または(有機化合物＋金属化合物)を形成面に接触させる過程、(b) 形成面に存在する金属化合物を加水分解して金属酸化物を得る過程を少なくとも1回行うことが好ましい。また、本発明の製造方法は、鋳型として有機化合物からなる鋳型を用いることが好ましい。また、本発明の製造方法では、鋳型、高分子薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分の除去が、プラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理により行われることが好ましい。

【0010】

本発明のもう一つの目的は、固体基材上に鋳型および金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がこの順に形成された構造体から鋳型に対応する部分が除去された構造を有するナノ材料、または固体基材上に鋳型、高分子薄膜、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がこの順に形成された構造体から高分子薄膜または鋳型および高分子薄膜に対応する部分が除去された構造を有する

ナノ材料により達成される。

【0011】

本発明のナノ材料は、さらに有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造を有することができる。また、本発明のナノ材料は、固体基材または固体基材および鋳型が分離された構造を有することができる。また、本発明のナノ材料は、金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の少なくとも一部が有機化合物層で被覆された構造を有することができる。また、本発明のナノ材料は、鋳型、高分子薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分の除去がプラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理により行われることが好ましい。また本発明のナノ材料は、本発明の製造方法により得られるナノ材料であることが好ましい。また本発明のナノ材料は、自己支持性を持つ材料であることができる。

【0012】

本発明の製造方法では、リソグラフィー法により形成された鋳型上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成し、次いで前記鋳型を除去する。これにより本発明の製造方法であれば、形成した鋳型の形状を複写または転写した形状を有する金属酸化物ナノ構造体または有機／金属酸化物複合ナノ構造体を有するナノ材料を容易かつ大量に製造することができる。また、本発明の製造方法は、前記鋳型と金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜との間に高分子薄膜を形成し、該高分子薄膜を除去することにより、前記固体基材および鋳型からナノ材料を容易に分離でき、かつ鋳型を繰り返して用いることができる。また、本発明の製造方法は、金属酸化物薄膜および有機／金属酸化物複合薄膜をゾルゲル法で形成するため、金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体さらには有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の厚みを分子レベルで制御可能である。また、本発明の製造方法は、鋳型、高分子薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分を、プラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成から選ばれる少なくとも

一種の処理方法で除去可能であるため、処理方法の条件を変えることにより鑄型、高分子薄膜および／または有機／金属酸化物複合薄膜中の有機化合物の除去を制御しながら行うことができる。

【0013】

さらに、本発明のナノ材料は、固体基材上に鑄型または鑄型および高分子薄膜、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がこの順に形成された構造体から鑄型、鑄型および高分子薄膜、または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造を有する。これにより本発明のナノ材料は、鑄型の形状を正確に複写または転写した金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体、または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体であることができる。さらに、本発明のナノ材料は、自己支持性を有し、あるいは有機化合物層で少なくとも一部を被覆することにより安定した形態および耐久性を有することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明のナノ材料の製造方法およびナノ材料について説明する。

なお、本明細書において、「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。また、本明細書において「ナノ構造体」とは、ナノメートルレベルの厚みを有する閉殻または一部が開口した中空の構造体を意味し、単一の中空体のほか複数の中空体が集合した集合体も含まれる。

【0015】

[ナノ材料の製造方法]

<固体基材>

本発明の製造方法では、固体基材上にリソグラフィー法により鑄型が形成される。本発明で用いられる固体基材は、その上に鑄型が形成できるものであれば、その種類は特に限定されない。好ましくは表面に反応性基（好ましくは、水酸基またはカルボキシル基）を有するか、または反応基を導入できる固体基材である。本発明の固体基材としては、具体的には、シリコンやアルミニウムなどの金属

、ガラス、酸化チタン、シリカ、マイカなどの無機物よりなる固体材料、アクリル板、ポリスチレン、セルロース、セルロースアセテート、フェノール樹脂などの有機化合物よりなる固体基材などが代表的である。特に、シリコンウエハやガラス基板を基材として好適に用いることができる。

【0016】

本発明の製造方法で用いられる固体基材の大きさ、形状等は特に限定はない。本発明の製造方法では、固体基材上に鋳型を形成するため、固体基材は必ずしも平滑な表面を有する必要はなく、様々な材質や形状の基材を適宜選択することができる。例えば、曲面を有する基材、表面が凹凸形状の平板、薄片状などの様々な形状のものまで多様に対応することができる。

【0017】

<鋳型>

本発明の製造方法で用いられる鋳型はリソグラフィー法により形成される。本発明ではリソグラフィー法は特に限定されず、公知のリソグラフィー法を用いることができる。例えば、本発明の製造方法では、光リソグラフィー法、X線リソグラフィー法、電子ビームリソグラフィー法などを好適に用いることができる。

【0018】

本発明において、鋳型を形成する材料は、有機化合物に限定されず、金属、金属酸化物およびそれらの複合物、または有機無機複合材料などを使用することができる。これらは一概に限定することはできないが、有機系材料を用いることが好適である。また、鋳型上には金属酸化物薄膜が形成されるため、鋳型の形成する材料は、鋳型表面に水酸基、カルボキシル基などの反応基を提示し得る材料であることが好ましい。

【0019】

レジスト材料を使用するリソグラフィー法では、レジスト材料を固体基材上に塗布・展開して鋳型を形成することができる。使用するレジスト材料は、照射する光の波長、露光・現像方法によって適宜決定することができ、例えば、ノボラックポリクレゾール、ポリメタクリル酸エステル、フッ素系樹脂、およびこれらの共重合体などの有機系レジスト材料のほか、無機レジスト材料を挙げることが

できる。レジスト材料は、酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理または焼成処理を用いて鋳型を除去する場合、有機系レジスト材料を用いることが好ましく、溶出処理を用いて除去する場合には、さらに無機系レジスト材料を用いることができる。

【0020】

固体基材上に形成される鋳型の膜厚は、製造すべきナノ材料に応じて適宜調整することができ、一概に限定することはできないが、数十nm～数 μ m程度の範囲で決定することができ、好ましくは100～500nmの範囲である。

【0021】

鋳型でパターンを形成する場合、鋳型のパターン幅は、作製すべき鋳型の形状、使用するレジスト材料、照射する光の波長、幅と高さのアスペクト比、隣接するパターンとの距離によって適宜調整することができる。具体的には、鋳型のパターン幅は、数十nm～数 μ mの範囲とすることができる。

【0022】

上記鋳型は、レジスト材料を用いる場合、レジスト材料を塗布した固体基材に対して、開口したパターンを有するマスクを介して光を照射し、固体基材上のレジスト材料を露光する。照射する光の波長は、塗布されたレジスト材料の光吸収度、レジスト材料の膜厚、描画する鋳型構造のサイズなどによって異なり、一概に限定することはできないが、一般には数 μ mの遠赤外線領域から数nmの極紫外線、X線領域の範囲で決定することができる。

【0023】

本発明において、レジスト材料の露光は、上記のマスクを利用する方法に限定されない。光、電子線を走査することで直接的にパターン露光する方法も適用可能である。最終的に露光されたレジスト材料を現像することで、鋳型を作製することができる。また現像タイプとしては、ポジ型・ネガ型のいずれも利用可能である。

【0024】

また本発明では、鋳型はレジスト材料を利用した手法による微細加工技術に限定されず、固体基材上に直接的に構造を作製する手法も利用可能である。例えば

、イオンビームを固体基材に直接照射して、エッチングすることで微細構造を形成する方法も利用可能である。また、予め微細加工された基板を押し付けることで別の基板に構造転写することで作成された微細構造を利用することも可能である。

【0025】

本発明の製造方法では、鋳型が表面に反応基を有しない場合、鋳型表面に新たに反応基を導入することにより本発明の鋳型として用いることができる。鋳型表面への反応基の導入方法は、公知の反応基の導入方法（例えば、公知の水酸基、カルボキシル基の導入法等）を採用することができる。例えば、鋳型が水酸基を有しない場合、鋳型表面にメルカプトエタノールなどを吸着させることにより、水酸基を導入することができる。また、プラズマ処理、オゾン酸化などの処理を行うことにより鋳型表面を活性化させることもできる。

【0026】

鋳型表面に存在させる反応基（好ましくは水酸基またはカルボキシル基）の単位面積当たりの量は、鋳型上に形成される金属化合物薄膜の密度に影響を与える。例えば、良好な金属酸化物薄膜を形成する場合、水酸基またはカルボキシル基の量は $5.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{15}$ 当量 / cm^2 であることが適当であり、 $1.0 \times 10^{14} \sim 5.0 \times 10^{14}$ 当量 / cm^2 であることが好ましい。

【0027】

<高分子薄膜>

本発明の製造方法は、鋳型と金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜との間に高分子薄膜を形成することができる。高分子薄膜を中間層として形成することにより、後の工程において高分子薄膜を除去することにより金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体、または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体を容易に形成することができる。また、高分子薄膜を除去した後の鋳型は元の鋳型構造を維持できるため、該鋳型を繰り返して使用することができる。

【0028】

上記高分子薄膜を構成する高分子は、薄膜表面に反応基（好ましくは水酸基ま

たはカルボキシル基)を提示し、かつ後述する金属酸化物薄膜または有機/金属酸化物複合薄膜の作製時に用いられる溶媒には易溶ではないものが好ましい。例えば、金属酸化物薄膜または有機/金属酸化物複合薄膜の作製に用いられる溶媒が水である場合、水には不溶であるがエタノールには易溶であるポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール系のフォトレジスト用高分子、アセトンなどに可溶であるポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、クロロホルムなどに可溶なポリスチレンなどの高分子を好適に用いることができる。

【0029】

また、高分子としては、カチオン性高分子も好ましく用いることができる。金属アルコキシドや金属酸化物は、カチオン性高分子化合物のカチオンに対してアニオンのように相互作用することができるため、強固な吸着を実現することができる。本発明において好ましく用いられるカチオン性高分子化合物の具体例として、PDDA (ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド)、ポリエチレンイミン、ポリリジン、キトサン、末端にアミノ基を持つデンドリマーなどを挙げることができる。

【0030】

さらに、形成される高分子薄膜表面に水酸基やカルボキシル基を提示するような高分子として、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、あるいはポリグルタミン酸、ポリセリン、アミロース、コロミン酸などを挙げることができる。本発明では、高分子薄膜の役割を考慮して、鋳型構造、高分子薄膜および金属酸化物薄膜または有機/金属酸化物複合薄膜から選択的に高分子薄膜だけを除去できるような物質であるならば、特に有機高分子に限定される必要はなく、有機低分子なども利用可能である。

【0031】

これらの高分子は、適当な溶媒に溶解して溶液とした後、該溶液に鋳型を浸漬する方法(デップコート法)、該溶液をスピンコート法により鋳型上に積層する方法のほか、ラングミュアプロジェクト法、交互吸着法などの方法によっても

鑄型上に形成することができる。これらの操作により鑄型表面の全域に均等に反応基が提示された表面が形成できる。すなわち、鑄型表面の全域に均等に金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）の反応点が提示され、結果として鑄型表面に均質な金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成させることができる。

【0032】

上記高分子を溶解するために用いられる溶媒は、特に限定されるものではないが、一般に、メタノール、エタノール、プロパノール、トルエン、四塩化炭素、クロロホルム、シクロヘキサン、ベンゼン等を単独でまたはこれらを混合して使用することができる。

【0033】

高分子薄膜の表面に存在させる反応基（好ましくは水酸基またはカルボキシル基）の量は、次工程で形成される金属酸化物薄膜の密度に影響を及ぼす。良好な金属酸化物薄膜を形成しようとする場合、一般には、 $5.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{15}$ 当量/cm²、好ましくは $1.0 \times 10^{14} \sim 5.0 \times 10^{14}$ 当量/cm²の範囲が適当である。

【0034】

<金属酸化物薄膜および有機／金属酸化物複合薄膜>

本発明の製造方法では、鑄型または高分子薄膜上に、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成することができる。金属酸化物薄膜および有機／金属酸化物複合薄膜は、いずれもゾルゲル法により、すなわち、鑄型または高分子薄膜の表面に存在しまたは導入された反応基（好ましくは水酸基またはカルボキシル基）と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を接触させ、該金属化合物を加水分解することにより形成することができる。

【0035】

本発明の製造方法において、金属酸化物薄膜を形成する場合、金属化合物を含む溶液を鑄型または高分子薄膜上と接触させる。また、有機／金属酸化物複合薄膜を形成する場合には、（有機化合物＋金属化合物）を含む溶液を鑄型または高

分子薄膜と接触させる。金属化合物を含む溶液または（有機化合物＋金属酸化物）を含む溶液を鋳型または高分子薄膜へ接触させる方法は、特に制限されず、例えば、鋳型または高分子薄膜が形成された固体基材を金属化合物を含む溶液または（有機化合物＋金属酸化物）を含む溶液中に浸漬する方法（ディップコート法）、該溶液をスピコート法により鋳型または高分子薄膜上に積層する方法のほか、交互吸着法などの方法によっても形成することができる。

【0036】

金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を含む溶液を鋳型または高分子薄膜に吸着させる場合、金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）は、鋳型または高分子薄膜表面と強く化学吸着するのみならず、弱い物理吸着種として過剰に吸着する。これを適当な時間および温度で洗浄すると、弱い物理吸着種のみが洗浄され、鋳型または高分子薄膜表面には化学吸着した金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）のナノメートルレベルの薄膜が形成される。また、スピコート法などを用いれば、吸着層の厚みを常に一定に保つことができるので、吸着層を洗浄せずに膜構成成分として利用することも可能である。

【0037】

なお、本明細書における「化学吸着」とは、鋳型または高分子薄膜表面に存在する反応基（好ましくは水酸基またはカルボキシル基）と金属化合物、金属イオンまたは（有機化合物＋金属化合物）との間に化学結合（共有結合、水素結合、配位結合等）または静電気による結合（イオン結合等）が形成されて、鋳型または高分子薄膜表面に金属化合物、金属イオンまたは（有機化合物＋金属化合物）が結合している状態を意味する。

【0038】

次に、金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）が存在する層を適当な温度の水の中に適当な時間浸漬する、あるいは水蒸気を含んだ空気中に曝すと、表面に存在する金属化合物の分子が加水分解し、互いに縮合することで金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜が形成され、同時に、その表面には新たな水酸基が形成される。なお、加水分解と同時に金属化合物の金属原子が空気酸化され金属酸化物を形成する反応も同時に起こる場合もある。表面に新たな反応基

が形成されると、再度、この反応基を利用して、その上に金属酸化物薄膜を形成させることができる。このような操作を繰り返すことにより、鑄型または高分子薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成させることができる。

【0039】

金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜で用いられる金属化合物は、反応基（好ましくは水酸基またはカルボキシル基）と縮合反応し、かつ加水分解により水酸基を生成し得る基を有するものが好ましい。代表的な金属化合物を例示すれば、例えば、チタンブトキシド ($\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$)、ジルコニウムプロポキシド ($\text{Zr}(\text{O-nPr})_4$)、アルミニウムブトキシド ($\text{Al}(\text{O-nBu})_3$)、ニオブブトキシド ($\text{Nb}(\text{O-nBu})_5$)、シリコンテトラメトキシド ($\text{Si}(\text{O-Me})_4$)、ホウ素エトキシド ($\text{B}(\text{O-Et})_3$) 等の金属アルコキシド化合物；メチルトリメトキシシラン ($\text{MeSi}(\text{O-Me})_3$)、ジエチルジエトキシシラン ($\text{Et}_2\text{Si}(\text{O-Et})_2$) 等、2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；アセチルアセトン等の配位子を有し2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；ランタニドイソプロポキシド ($\text{Ln}(\text{O-iPr})_3$)、イットリウムイソプロポキシド ($\text{Y}(\text{O-iPr})_3$) 等の希土類金属の金属アルコキシド類； $\text{BaTi}(\text{OR})_x$ などのダブルアルコキシド化合物が挙げられる。

【0040】

また、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシド類に少量の水を添加し、部分的に加水分解および縮合させて得られるアルコキシドゾルまたはアルコキシドゲルの微粒子、チタンブトキシドテトラマー ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{O}]_4\text{C}_4\text{H}_9$) 等、複数個または複数種の金属元素を有する二核またはクラスター型のアルコキシド化合物、酸素原子を介して一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づく高分子なども、本発明の金属アルコキシド基を有する化合物として使用することができる。

【0041】

さらに、鑄型または高分子薄膜の表面の反応基と吸着し、かつ加水分解によって表面に新たな水酸基を生じ得る金属錯体も本発明の金属化合物に含まれる。上記金属錯体としては、具体的には、塩化コバルト (CoCl_2) 等の金属ハロゲン化

物、チタニウムオキソアセチルアセテート ($\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}))_2$)、ペンタカルボニル鉄 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 等の金属カルボニル化合物、及びこれらの多核クラスターが挙げられる。

【0042】

また、上記金属化合物は、必要に応じて二種以上の金属化合物を組み合わせることもできる。異種の金属化合物を組み合わせることにより鑄型または高分子薄膜の表面に複合金属化合物からなる薄膜を形成することもできる。

【0043】

上記金属化合物を溶解させる溶媒は特に制限されない。例えば、溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、ベンゼン等を単独で、またはこれらを混合して用いることができる。上記金属化合物を溶解させた溶液の濃度は、1～100 mM程度が好適である。

【0044】

本発明の製造方法は、上記金属酸化物薄膜のほか、鑄型または高分子薄膜上に上属化合物と有機化合物とからなる有機／金属酸化物薄膜を形成することができる。有機／金属酸化物複合薄膜の形成に使用される有機化合物は、該複合薄膜の形成に使用される溶媒に溶解するものであれば、特に制限はなく、上記の高分子と同一の種類または異なる種類であってもよい。ここでいう溶解とは、有機化合物単独で溶解する場合に限らず、4-フェニルアゾ安息香酸のように、金属アルコキシドとの複合化によりクロロホルムなどの溶媒に溶解する場合も含まれる。有機化合物の分子量についても特に制限は受けない。

【0045】

上記の有機化合物は、鑄型または高分子薄膜との接触をより強固にする観点からは、複数の反応基（好ましくは水酸基またはカルボキシル基）を有し、また室温下（25℃）において固体の性状であるものを用いることが好ましい。このような有機化合物として、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリメタクリル酸、ポリグルタミン酸等の水酸基やカルボキシル基を有する高分子化合物；デンプン、グリコゲン、コロミン酸等の多糖類；グルコース、マンノースなどの二糖類、単糖類；末端に水酸基やカルボキシル基

を持つポルフィリン化合物や dendrimer などが好ましく用いられる。

【0046】

また、上記有機化合物として、上述したカチオン性高分子化合物も好ましく用いることができる。金属アルコキシドや金属酸化物は、カチオン性高分子化合物のカチオンに対してアニオンの的に相互作用することができるため、強固な結合を実現することができる。

【0047】

これらの有機化合物は、単に機械的強度の強い薄膜を形成させるための構成成分としてだけでなく、得られる薄膜材料に機能を付与するための機能性部位として、あるいは製膜後取り除いてその分子形状に応じた空孔を薄膜中に形成させるための成分としての役割を果たすことも可能である。

【0048】

鋳型または高分子薄膜と金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）との接触時間および接触温度は、用いられる金属化合物の活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1分から数時間で、0～100℃の範囲内で決定すればよい。また、上記化学反応の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0049】

上記の過程により、鋳型または高分子薄膜表面に金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を吸着させる場合、化学吸着により飽和吸着量の金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）と、物理吸着による金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）とがそれぞれ存在する。均一で一様な金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を得るためには、鋳型または高分子薄膜上に過剰に物理吸着した金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を除去することが必要になる場合がある。過剰に存在する金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を除去することにより、鋳型または高分子薄膜の表面に吸着している金属化合物から金属酸化物薄膜が、（有機化合物＋金属化合物）から有機／金属酸化物複合薄膜がそれぞれ形成されるため、該金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）の存在量に基づいて、極めて精度良く、かつ高い再現性で金属酸化物薄膜ま

たは有機／金属酸化物複合薄膜を形成することができる。

【0050】

過剰の金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を除去する方法は、該金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を選択的に除去する方法であれば特に制限されない。例えば、金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を溶解するための有機溶媒で洗浄する方法が好適である。洗浄は、該有機溶媒を減圧下で吸引して行う方法、該有機溶媒に浸漬洗浄して行う方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適に採用される。また、洗浄温度は、前記吸着操作における温度が好適に採用される。

【0051】

本発明の製造方法は、上記の過剰の金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を除去した後に、鋳型または高分子薄膜表面上存在する金属化合物の加水分解が行われる。かかる加水分解により、金属化合物が縮合し、鋳型または高分子薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜が形成される。上記加水分解は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金属化合物が表面に存在する鋳型または高分子薄膜を水と接触させる操作が最も一般的である。このような水としては、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するために、イオン交換水を用いることが好ましい。また、加水分解において、酸や塩基などの触媒を用いることにより、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0052】

また、金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）を鋳型または高分子薄膜表面に存在させたものを少量の水を含んだ有機溶媒に浸漬することによっても加水分解を行うことができる。また、金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）のうち、水との反応性が高い金属化合物を含む場合には、空気中の水蒸気と反応させることで、加水分解を行うこともできる。加水分解後、必要により、窒素ガス等の乾燥用ガスにより薄膜表面を乾燥させる。この操作により均一な金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜が得られる。

【0053】

本発明の製造方法では、前記金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程において、上記一連の過程を少なくとも1回、好ましくは10回以上、さらに好ましくは、20回以上繰り返して行うことにより、鑄型または高分子薄膜上に所望の厚みを有する均一な金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成することができる。すなわち、本発明の製造方法における金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の厚み調整は、金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）の接触および加水分解の操作を繰り返して行うことによって達成される。

【0054】

このような工程の繰り返しにより、本発明の製造方法では、数ナノメートルから数十ナノメートルの金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を精度良く形成できる。ここで、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の形成にチタンブトキシドなどの一種類の金属原子を含有する金属アルコキシドを用いた場合、接触条件により、数オングストロームの厚みの薄膜を逐次積層化することができる。この場合、1サイクルあたりの膜厚の増加は金属アルコキシドの積層回数に対応している。一方、アルコキシドゲルの微粒子などを用いると、1サイクルあたり、60 nm程度の厚みの薄膜を積層化することもできる。またスピコート法により金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成させる場合は、用いる溶媒やアルコキシドの濃度、スピン速度などを変えることにより、膜厚を数 nm から 200 nm 程度まで任意に制御することができる。また、その際、使用する金属化合物または（有機化合物＋金属化合物）の種類を変えることにより、異種類の金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜からなる積層体を得ることもできる。

【0055】

<鑄型、高分子薄膜および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分の除去>

本発明の製造方法では、固体基板上に、鑄型または鑄型および高分子薄膜、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の順に形成された構造体から、鑄型、高分子薄膜および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物

に対応する部分が除去される。これらの除去方法は、特に限定されるものではないが、制御のし易さの観点から、プラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で行うことが好ましく、プラズマ処理がさらに好ましい。

【0056】

上記処理方法は、本発明で用いられる鑄型成分、高分子および有機化合物の種類などに応じて適宜決定することができる。例えば、プラズマ処理時の時間、圧力、出力及び温度は、プラズマ処理すべき鑄型、高分子薄膜、有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物の種類、大きさ、プラズマ源などに応じて適宜決定することができる。プラズマ処理では、酸素ガス、水素ガス、窒素ガスなどの各種のガスを用いることができる。

【0057】

例えば、酸素プラズマ処理の場合、酸素プラズマ処理時の圧力は、1.33～66.5 Pa (10～50 mtorr)、好ましくは13.3～26.6 Pa (100～200 mtorr) であることが適当である。また、酸素プラズマ処理時のプラズマ出力は、5～500 W、好ましくは10～50 Wであることが適当である。また、酸素プラズマ処理時の処理時間は、5分～数時間、好ましくは5～60分であることが適当である。また、酸素プラズマ処理の温度は、低温であり、好ましくは－30～300℃であり、さらに好ましくは0～100℃であり、最も好ましくは室温（5～40℃）である。酸素プラズマ処理に用いるプラズマ装置は、特に限定されず、例えば、サウスベイ社製（South Bay Technology, USA）のPE-2000 プラズマエッチャー（Plasma etcher）などを用いることができる。

【0058】

また、オゾン酸化処理における条件は、処理すべき鑄型、高分子薄膜、有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物の種類および使用する装置に応じて適宜決定することができる。例えば、オゾン酸化処理時の圧力は、大気圧～13.3 Pa (100mTorr)、好ましくは133.3～1333.3 Pa (0.1～100 torr) であることが適当である。オゾン酸化処理時間は数分から数時間、好ましくは5～60分とすることができる。処理温度は、室温～600℃であり、好ま

しくは室温～400℃とすることができる。

【0059】

また、溶出の方法としては、鋳型、高分子薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる成分の種類に応じて適宜公知の溶出方法を採用することができる。例えば、鋳型が有機レジスト材料で作製される場合、アセトン、エタノールなどの極性溶媒を用いることにより、有機レジスト材料を選択的に溶出させることができる。また、ポリスチレンからなる高分子薄膜は、クロロホルム、トルエンなどを用いることにより選択的に溶出させることができる。

【0060】

また、焼成処理の条件として、大気雰囲気中で100～1000℃、好ましくは300～500℃で、30秒～数時間、好ましくは1～60分間であることが好ましい。また、Siウエハーなどの酸化しやすい固体基材を用いている場合、固体基材の酸化を防ぐために、窒素雰囲気中で焼成処理を行うことが好ましい。窒素中における焼成処理の諸条件は、大気雰囲気中と同じである。

【0061】

上記の処理方法により鋳型、高分子薄膜および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去されると、固体基板上または鋳型上に金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体が形成される。有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体は、有機化合物の全部または一部が除去されたアモルファス状のナノ構造体であることができる。

【0062】

本発明の製造方法は、さらに上記の構造体から固体基材または固体基材および鋳型を分離することができる。固体基材または固体基材および鋳型の分離方法は、特に制限されず、例えば、超音波、スクラッチング、洗浄などの各種の分離方法を用いることができ、超音波、洗浄による分離方法を好適に用いることができる。

【0063】

さらに本発明の製造方法は、上記の分離した金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の少なくとも一部を有機化合物層で被覆する工程を有することができる。これらの構造体を有機化合物層で被覆することにより、該有機化合物層を前記構造体の裏打ち材として機能させることができ、ナノ材料の耐久性、弾力性等などを向上させることができる。使用される有機化合物および溶媒は特に制限されず、例えば、上記の高分子薄膜で列記した高分子および溶媒を用いることができる。また、有機化合物層で被覆する部分は、特に限定されず、例えば、分離された金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の裏面を有機化合物層で被覆することができる。

【0064】

[本発明のナノ材料]

本発明のナノ材料は、固体基材上に鋳型または鋳型および高分子薄膜、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がこの順に形成された構造体から、鋳型および／または高分子薄膜に対応する部分が除去された構造を有する。有機／金属酸化物複合薄膜が形成される場合、該複合膜は、有機化合物が金属酸化物中に分散している部分を有するか、金属酸化物と有機化合物とが厚み方向に層状構造を形成している部分を有するか、有機化合物が金属酸化物中に分散している部分と、金属酸化物と有機化合物とが厚み方向に層状構造を形成している部分からなることが好ましい。

【0065】

本発明のナノ材料は、上記の構成のほか、さらに有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造をも有することができる。有機／金属酸化物複合薄膜から有機化合物が除去されると、その有機化合物の分子形状に応じた空孔を有する金属酸化物薄膜が得られ、分子構造選択的な透過膜として利用することができる。

【0066】

上記の「対応する部分が除去された構造」とは、鋳型、高分子薄膜および／ま

たは有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が存在していた空間配置に対応する空隙を有する構造を意味する。すなわち、a) 鋳型、高分子薄膜が存在していた部分、および／または金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分がそのまま空隙になっている構造、b) 鋳型、高分子薄膜が存在していた部分および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分を中心としてその近傍が空隙になっている構造、c) 鋳型、高分子薄膜が存在していた部分および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分あるいはその近傍が空隙になっており、さらにそれらの空隙の一部が互いにつながって網目状になっている構造なども含まれる。

【0067】

本発明のナノ材料は、好ましくは本発明の製造方法により得られる。本発明のナノ材料に固体基材が含まれる場合、固体基材の厚みは、各種の固体基材により異なるため、一概に決定することはできないが、0.1～3 mm程度の厚みであることが好ましく、0.5～1 mm程度の厚みであることがさらに好ましい。また、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の膜厚は、これらの薄膜を形成する工程の繰り返し回数に依存するが、通常1～100 nmの範囲であることができ、好ましくは10～20 nmの範囲である。また、本発明のナノ材料の形状は、鋳型を複写または転写した形状を有することができ、矩形ライン型、直線型、筒型、紐型等、様々な形状とすることができる。例えば、本発明のナノ材料が矩形ライン構造を有する場合、各ラインの幅は数十 nm～数 μ m、好ましくは300～500 nm、高さは1 nm～1 μ m、好ましくは100～500 nmの範囲とすることができる。

【0068】

本発明のナノ材料は、さらに固体基材および鋳型を金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体を分離した構造を有することができる。この場合、ナノ材料は、鋳型の形状を複写または転写した形状を有する金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合

薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体である。各構造体のパターンの大きさ、膜厚、高さなどは、前述した固体基材上のナノ構造物のものと同じである。

【0069】

本発明のナノ材料は、さらに前記の金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体、または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体の少なくとも一部が有機化合物層で被覆された構造体であることができる。有機化合物層で前記のナノ構造体が被覆される場合、層厚は数十～数 μm 、好ましくは100～500nmの範囲とすることができる。

【0070】

本発明のナノ材料は、鋳型の形状を複写または転写した3次元的なナノ構造体であり、自己支持性を有する。ここで、自己支持性とは、固体基材を取り除いた後に金属酸化物ナノ構造体、有機／金属酸化物複合ナノ構造体または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分が除去された構造体が固体基材を取り除く前と同じ3次元的な形態を保つ場合に限られず、固体基材を取り除いた後、これらのナノ構造体が塊状に不可逆的な凝集を起こさずに、かつ得られたナノ構造体の表面積が膜厚に対して十分大きい値で存在する性質を意味する。

【0071】

本発明のナノ材料は、鋳型を転写または複写した形状を有する3次元ナノ構造体を有する材料を提供できるため、これまで製造が困難であるとされた超薄膜のシート、極細金属繊維など各種の分野での応用が可能である。また、本発明のナノ材料が複合材料である場合、酵素などのタンパク質を組み込んだ生体機能材料、医用材料として幅広い応用が期待される。

【0072】

また、本発明のナノ材料は、ナノメートルの精度で多様な形態を有する有機／金属酸化物複合薄膜を積層化し、自己支持性材料として得ることができるので、それ自身、新しい、電気、電子的特性、磁気的特性、光機能特性を設計することができる。具体的には、半導体超格子材料の製造、高効率な光化学反応や電氣化

学反応の設計に用いることができる。また、本発明のナノ材料の製造コストは、他の手法と比較して著しく低いため、太陽電池等の光エネルギー変換システム等の実用的な基盤技術となり得る。

【0073】

さらに本発明のナノ材料は、2種類以上の金属化合物の積層比率を段階的に変化することで、様々な傾斜機能材料を製造することが可能となる。また、従来から多数提案されている有機化合物の逐次吸着法と組み合わせることで、様々なタイプの有機・無機複合超薄膜の設計も可能になり、新しい光、電子、化学的機能を有する超薄膜を製造することができる。

【0074】

さらに、アモルファス状の有機/金属酸化物複合薄膜を含むナノ材料は、通常の金属酸化物を含むナノ材料よりも低い密度を持ち、超低誘電率薄膜材料としての利用や各種センサーの製造などに応用されることが期待でき、特に10～20 nmサイズでパターン化された回路や凹凸のある電子回路の絶縁材料として、あるいは固体表面で超微細加工を施す際のマスキングまたはコーティングフィルムとしても有望である。

【0075】

また、アモルファス状の有機/金属酸化物複合薄膜は、極めて多くの分子的なサイズの空孔を有するため、触媒の担持やイオンの取り込みを利用した新しい物質合成にも利用できる。また、各種材料のコーティングフィルムとして利用することで、材料表面に異なる化学的・力学的・光学的特性を付与することができ、光触媒や超親水性表面として応用も期待できる

【0076】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0077】

(実施例 1)

リソグラフィー法により幅 350 nm ~ 1 μ m、奥行 5 mm、高さ 400 nm の矩形ライン構造を形成した有機レジスト（東京応化工業製；PDUR-P015 PM）を有するシリコンウエハ基板を、有機レジスト表面を活性化させるために、予め酸素プラズマ処理を行った（10W、23.9Pa（180mTorr）、10分間）。次いで、この基板を 10 ml のチタニウムノルマルブトキシド（ $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ ）溶液（ヘプタン 100mM）に 2 分間浸漬した後、10 ml のヘプタンに 1 分間浸漬し、さらに 5 ml のヘプタンに 1 分間浸漬して洗浄した。次いで、この基板を 5 ml のイオン交換水に 1 分間浸漬して表面に存在するチタンノルマルブトキシドを加水分解させた後、窒素ガスで乾燥した。上記チタンノルマルブトキシドの吸着操作、ヘプタンによる洗浄操作、イオン交換水による加水分解操作、および窒素ガスによる乾燥操作（以下、この一連の走査を「チタニア膜積層操作」という）を 20 回繰り返した。次いで、この基板を酸素プラズマ処理し（30W、23.9Pa（180mTorr）、2時間）、鋳型として用いた有機レジスト部分を除去した。得られたナノ構造体の一部分の走査型電子顕微鏡像を図 1 に示す。図 1 に示されるように、得られたナノ構造体は、幾分収縮したが、膜厚数十 nm の鋳型と同じ矩形構造を維持したチタニアナノチューブ構造体であることが分かる。また、チタニアナノチューブ構造体の内部にはレジスト材料が観察されないことから、有機レジスト材料が酸素プラズマ処理により完全に除去されたことが分かる。

【0078】

(実施例 2)

実施例 1 のチタニア膜積層操作の回数を 20 回から 10 回に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、チタニアナノチューブ構造体を作製した。得られたナノ構造体の一部分の走査型電子顕微鏡像を図 2 に示す。図 2 に示されるように、チタニア膜積層操作の回数が 10 回であっても、20 回の場合と同様に、鋳型と同じ矩形構造を維持したチタニアナノチューブ構造体を得られることが分かる。

【0079】

(実施例 3)

実施例 1 の矩形ライン構造の鋳型の代わりに、直径 300 nm、高さ 400 nm の複数の円筒状孔を有する構造物の鋳型を用いて実施例 1 と同様の方法により、チタニアナノ構造体を作製した。得られたナノ構造体の走査型電子顕微鏡像を図 3 および図 4 に示す。図 3 に示されるように、直径 300 nm の円筒状のナノチューブ構造体が膜厚約 10 nm 程度の薄膜により相互に連結された屋根型構造体が形成された（なお、図 3 は、断面の状態を分かりやすくするため、一部を破壊してある）。これより本発明の製造方法により鋳型の形状を精密に再現したナノ構造体を得られることが分かる。また、図 4 は、得られたチタニアナノ構造体のうち、屋根部分を除去した構造の一部の構造を示す。図 4 から分かるように、鋳型の孔部分の形状についても精密に再現されていることが分かる。

【0080】

（実施例 4）

リソグラフィ法により幅 350 nm \sim 1 μ m、奥行 5 mm、高さ 400 nm の矩形ライン構造を形成した有機レジスト（東京応化工業製；PDUR-P015 PM）を有するシリコンウエハ基板を、有機レジスト表面を活性化させるために、予め酸素プラズマ処理を行った（10W、23.9Pa（180mTorr）、10分間）。次いで、この基板を 10 ml のチタニウムノルマルブトキシド（ $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ ）溶液（ヘプタン 100mM）に 2 分間浸漬した後、10 ml のヘプタンに 1 分間浸漬し、さらに 5 ml のヘプタンに 1 分間浸漬して洗浄した。次いで、この基板を 5 ml のイオン交換水に 1 分間浸漬して表面に存在するチタンノルマルブトキシドを加水分解させた後、窒素ガスで乾燥した。このチタニア膜積層操作を 20 回繰り返した。次いで、この基板を室温から 400℃まで 150 分間かけて加熱し、400℃で 4 時間保持した後、室温まで自然放冷した。図 5 に焼成処理後の基板表面の走査型電子顕微鏡像を示す。図 5 に示されるように、焼成による鋳型の除去方法によっても、酸素プラズマ処理による除去方法と同様、形成されたチタニアナノ構造体は、鋳型の構造を精密に再現した形状を有することが分かる。

【0081】

（実施例 5）

実施例 1 で得られたチタニアナノチューブ構造体をエタノール 0.5 ml に浸

漬し、これをバス型ソニケータで10秒間超音波処理した。その後、このエタノール溶液を0.1ml分取し、100℃に加熱されたシリコン基板上に滴下し、エタノールを蒸発させた。このシリコン基板の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その走査型電子顕微鏡像を図6に示す。図6に示されるように、幅約300nm、長さ約2 μ mの矩形ナノ構造体が観察された。このライン幅は鋳型である有機レジスト材料の幅とほぼ同じ幅であったことから、超音波処理により実施例1で作製したチタニアナノチューブ構造体からシリコンウエハが分離されたナノ構造体を得られることが分かる。

【0082】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の製造方法は、リソグラフィー法により形成した鋳型または高分子薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成した後、鋳型または鋳型および高分子薄膜を除去する。これにより本発明の製造方法であれば、形成した鋳型の形状を複写または転写した形状を有するナノ材料を容易かつ大量に製造することができる。また、本発明の製造方法であれば、前記鋳型と金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜との間に形成した高分子薄膜を除去することにより、前記固体基材および鋳型からナノ構造体を容易に分離できるほか、分離した鋳型を繰り返し使用してナノ構造体を作製することができる。また、本発明の製造方法であれば、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がゾルゲル法で形成されるため、金属酸化物ナノ構造体または有機／金属酸化物複合ナノ構造体の厚みを分子レベルで制御可能である。また、本発明の製造方法であれば、鋳型、高分子薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分をプラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成から選ばれる少なくとも一種の処理方法で除去可能であるため、処理方法の条件を変えることにより鋳型、高分子薄膜および／または有機／金属酸化物複合薄膜に含まれる有機化合物に対応する部分の除去を制御しながら行うことができる。

【0083】

また、本発明のナノ材料は、固体基材上に鋳型または鋳型および高分子薄膜、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜がこの順に形成された構造体か

ら鋳型または鋳型および高分子薄膜に対応する部分が除去された構造を有する。これにより本発明であれば、鋳型の形状を複写または転写した3次元構造のナノ材料を提供することができる。さらに、本発明であれば、自己支持性を有し、あるいは有機化合物層で少なくとも一部を被覆された安定した形態および耐久性を有するナノ材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡による断面図である。

【図2】 実施例2で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像である。

【図3】 実施例3で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像（その1）である。

【図4】 実施例3で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像（その2）である。

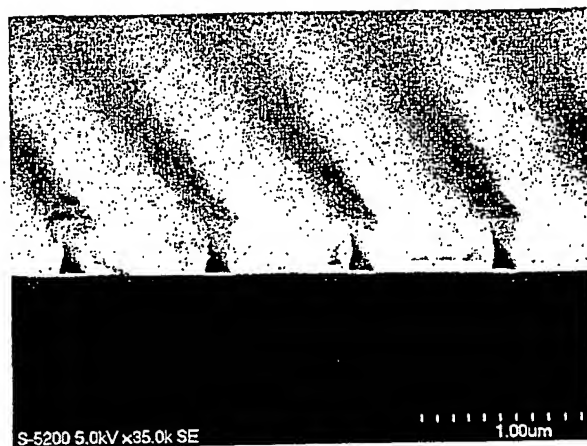
【図5】 実施例4で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像である。

【図6】 実施例5で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像である。

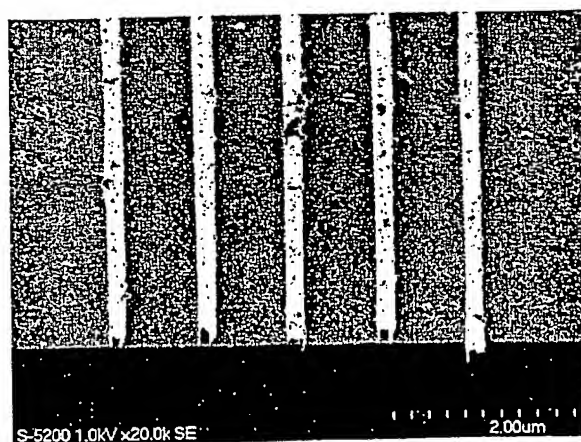
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】

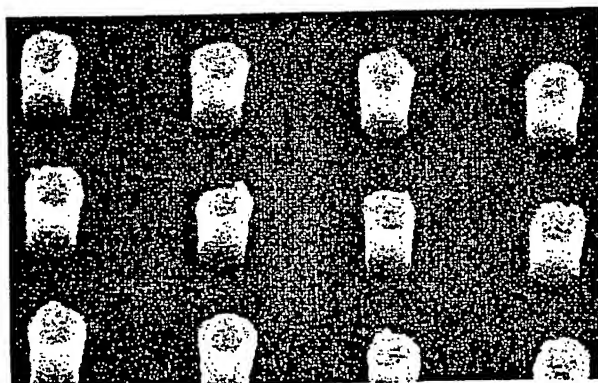




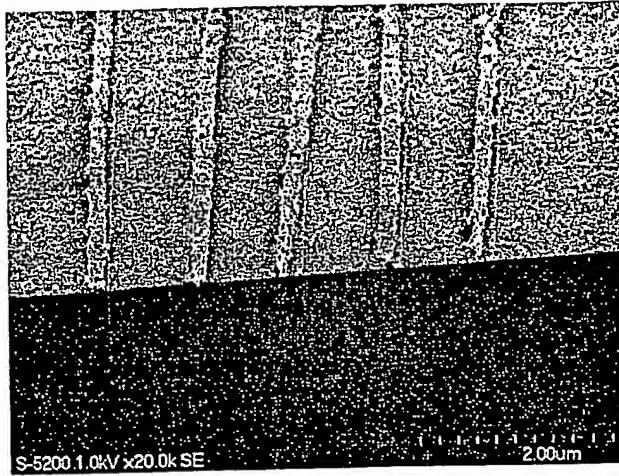
【図3】



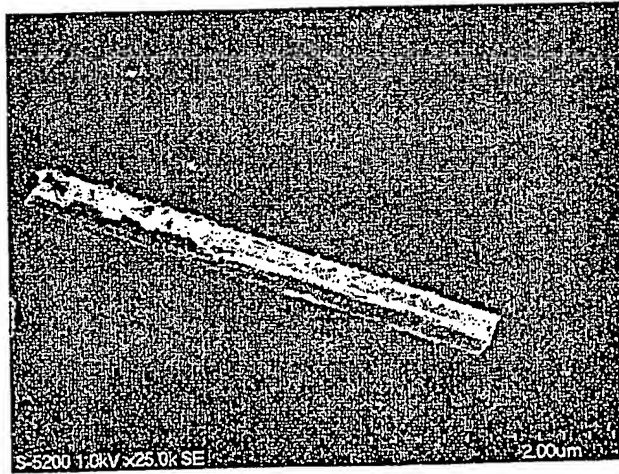
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 鋳型を用いた 3 次元ナノ構造体の製造方法およびナノ材料の提供。

【解決手段】 固体基材上にリソグラフィ法により鋳型を形成する工程と、形成された鋳型上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、形成された鋳型を除去して金属酸化物ナノ構造体または有機／金属酸化物複合ナノ構造体を形成する工程とを有するナノ材料の製造方法、または固体基材上にリソグラフィ法により鋳型を形成する工程と、形成された鋳型上に高分子薄膜を形成する工程と、形成された高分子薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、形成された高分子薄膜または鋳型および高分子薄膜を除去して金属酸化物ナノ構造体または有機／金属酸化物複合ナノ構造体を形成する工程とを有する。

【選択図】

図 1

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年12月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-129347
【承継人】
【識別番号】 503359821
【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
【氏名又は名称】 独立行政法人理化学研究所
【承継人代理人】
【識別番号】 100075812
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉武 賢次
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件
にかか一般承継による特許権の移転登録申請書
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件
にかか一般承継による特許権の移転登録申請書
【物件名】 委任状 1

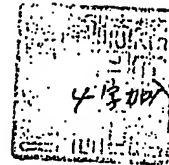
【物件名】

委任状

【添付書類】 25



委 任 状



私は、

識別番号 100075812 弁理士 吉 武 賢 次 氏

を代理人と定めて下記事項を委任する。

1. 別紙目録に記載の特許出願に関する出願人名義変更届をする件
954件
2. 上記各項の手続を処理するため復代理人を選任及び解任する件

以 上

平成 / 5 年 / 1 月 / 3 日

住所又は居所 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号

氏名又は名称 独立行政法人 理化学研究所

代 表 者 理事長 野 依 良 治



目録(1)

- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| 1. 特願昭63-235737 | 51. 特願平07-327372 |
| 2. 特願平05-044143 | 52. 特願平08-000652 |
| 3. 特願平05-127257 | 53. 特願平08-026368 |
| 4. 特願平05-127258 | 54. 特願平08-030850 |
| 5. 特願平05-213675 | 55. 特願平08-041279 |
| 6. 特願平05-306164 | 56. 特願平08-045903 |
| 7. 特願平05-328611 | 57. 特願平08-051604 |
| 8. 特願平05-336746 | 58. 特願平08-065715 |
| 9. 特願平06-035100 | 59. 特願平08-070071 |
| 10. 特願平06-061792 | 60. 特願平08-105667 |
| 11. 特願平06-061793 | 61. 特願平08-107784 |
| 12. 特願平06-069150 | 62. 特願平08-116473 |
| 13. 特願平06-097098 | 63. 特願平08-123475 |
| 14. 特願平06-111624 | 64. 特願平08-127005 |
| 15. 特願平06-121100 | 65. 特願平08-131746 |
| 16. 特願平06-145908 | 66. 特願平08-132846 |
| 17. 特願平06-158670 | 67. 特願平08-132854 |
| 18. 特願平06-158671 | 68. 特願平08-142676 |
| 19. 特願平06-165751 | 69. 特願平08-158078 |
| 20. 特願平06-165752 | 70. 特願平08-167401 |
| 21. 特願平06-181857 | 71. 特願平08-196331 |
| 22. 特願平06-235742 | 72. 特願平08-197050 |
| 23. 特願平06-238603 | 73. 特願平08-197051 |
| 24. 特願平06-244764 | 74. 特願平08-211946 |
| 25. 特願平06-248486 | 75. 特願平08-216506 |
| 26. 特願平06-252942 | 76. 特願平08-216508 |
| 27. 特願平06-268723 | 77. 特願平08-222352 |
| 28. 特願平06-293933 | 78. 特願平08-231066 |
| 29. 特願平06-301372 | 79. 特願平08-233442 |
| 30. 特願平06-323795 | 80. 特願平08-236685 |
| 31. 特願平06-324490 | 81. 特願平08-251410 |
| 32. 特願平06-507966 (特願2002-12420) | 82. 特願平08-262051 |
| 33. 特願平07-007185 | 83. 特願平08-302896 |
| 34. 特願平07-069255 | 84. 特願平08-308335 |
| 35. 特願平07-082880 | 85. 特願平08-308336 |
| 36. 特願平07-083142 | 86. 特願平08-311467 |
| 37. 特願平07-117933 | 87. 特願平08-315093 |
| 38. 特願平07-133487 | 88. 特願平08-317622 |
| 39. 特願平07-205141 | 89. 特願平08-320241 |
| 40. 特願平07-214659 | 90. 特願平08-506395 |
| 41. 特願平07-217276 | 91. 特願平09-002285 |
| 42. 特願平07-236185 | 92. 特願平09-010602 |
| 43. 特願平07-240684 | 93. 特願平09-019968 |
| 44. 特願平07-249244 | 94. 特願平09-019969 |
| 45. 特願平07-259922 | 95. 特願平09-019971 |
| 46. 特願平07-282716 | 96. 特願平09-024890 |
| 47. 特願平07-302793 | 97. 特願平09-028982 |
| 48. 特願平07-306004 | 98. 特願平09-046824 |
| 49. 特願平07-311711 | 99. 特願平09-049254 |
| 50. 特願平07-311715 | 100. 特願平09-053478 |

目録(2)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 101. 特願平09-054595 | 151. 特願平10-045434 |
| 102. 特願平09-056654 | 152. 特願平10-049499 |
| 103. 特願平09-057342 | 153. 特願平10-049867 |
| 104. 特願平09-058774 | 154. 特願平10-051489 |
| 105. 特願平09-067611 | 155. 特願平10-051490 |
| 106. 特願平09-074394 | 156. 特願平10-051491 |
| 107. 特願平09-080480 | 157. 特願平10-051492 |
| 108. 特願平09-082965 | 158. 特願平10-051493 |
| 109. 特願平09-091523 | 159. 特願平10-060740 |
| 110. 特願平09-091591 | 160. 特願平10-060741 |
| 111. 特願平09-091694 | 161. 特願平10-061896 |
| 112. 特願平09-098988 | 162. 特願平10-076139 |
| 113. 特願平09-099061 | 163. 特願平10-085207 |
| 114. 特願平09-099109 | 164. 特願平10-085208 |
| 115. 特願平09-104093 | 165. 特願平10-103083 |
| 116. 特願平09-119730 | 166. 特願平10-103115 |
| 117. 特願平09-129068 | 167. 特願平10-103671 |
| 118. 特願平09-134525 | 168. 特願平10-104093 |
| 119. 特願平09-147964 | 169. 特願平10-113493 |
| 120. 特願平09-155364 | 170. 特願平10-116378 |
| 121. 特願平09-159963 | 171. 特願平10-121456 |
| 122. 特願平09-163630 | 172. 特願平10-127520 |
| 123. 特願平09-163631 | 173. 特願平10-136198 |
| 124. 特願平09-171924 | 174. 特願平10-149603 |
| 125. 特願平09-175896 | 175. 特願平10-150494 |
| 126. 特願平09-180423 | 176. 特願平10-151245 |
| 127. 特願平09-189436 | 177. 特願平10-155838 |
| 128. 特願平09-198201 | 178. 特願平10-155841 |
| 129. 特願平09-208866 | 179. 特願平10-156104 |
| 130. 特願平09-221067 | 180. 特願平10-156108 |
| 131. 特願平09-228345 | 181. 特願平10-198313 |
| 132. 特願平09-230870 | 182. 特願平10-200280 |
| 133. 特願平09-253740 | 183. 特願平10-217132 |
| 134. 特願平09-256795 | 184. 特願平10-217180 |
| 135. 特願平09-271782 | 185. 特願平10-222837 |
| 136. 特願平09-291995 | 186. 特願平10-227939 |
| 137. 特願平09-297084 | 187. 特願平10-229591 |
| 138. 特願平09-307627 | 188. 特願平10-232520 |
| 139. 特願平09-308597 | 189. 特願平10-232590 |
| 140. 特願平09-309848 | 190. 特願平10-236009 |
| 141. 特願平09-327140 | 191. 特願平10-237485 |
| 142. 特願平09-327609 | 192. 特願平10-238144 |
| 143. 特願平09-328742 | 193. 特願平10-245293 |
| 144. 特願平09-360327 | 194. 特願平10-250598 |
| 145. 特願平10-002030 | 195. 特願平10-250611 |
| 146. 特願平10-010471 | 196. 特願平10-252128 |
| 147. 特願平10-014152 | 197. 特願平10-260347 |
| 148. 特願平10-015690 | 198. 特願平10-260416 |
| 149. 特願平10-024892 | 199. 特願平10-268791 |
| 150. 特願平10-043335 | 200. 特願平10-269859 |

目録(3)

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 201. 特願平 10-272529 | 251. 特願平 11-135137 |
| 202. 特願平 10-280351 | 252. 特願平 11-135482 |
| 203. 特願平 10-308533 | 253. 特願平 11-143429 |
| 204. 特願平 10-309766 | 254. 特願平 11-144005 |
| 205. 特願平 10-311673 | 255. 特願平 11-147097 |
| 206. 特願平 10-311674 | 256. 特願平 11-151099 |
| 207. 特願平 10-311675 | 257. 特願平 11-166247 |
| 208. 特願平 10-314856 | 258. 特願平 11-173839 |
| 209. 特願平 10-315751 | 259. 特願平 11-179278 |
| 210. 特願平 10-338896 | 260. 特願平 11-186052 |
| 211. 特願平 10-338897 | 261. 特願平 11-193235 |
| 212. 特願平 10-338898 | 262. 特願平 11-224269 |
| 213. 特願平 10-338899 | 263. 特願平 11-225060 |
| 214. 特願平 10-352428 | 264. 特願平 11-225832 |
| 215. 特願平 10-354665 | 265. 特願平 11-225839 |
| 216. 特願平 10-363297 | 266. 特願平 11-226176 |
| 217. 特願平 10-363329 | 267. 特願平 11-234800 |
| 218. 特願平 10-506788 | 268. 特願平 11-240325 |
| 219. 特願平 10-532832 | 269. 特願平 11-240910 |
| 220. 特願平 10-535583 | 270. 特願平 11-241737 |
| 221. 特願平 11-008183 | 271. 特願平 11-242438 |
| 222. 特願平 11-013380 | 272. 特願平 11-242490 |
| 223. 特願平 11-015176 | 273. 特願平 11-253851 |
| 224. 特願平 11-031724 | 274. 特願平 11-260947 |
| 225. 特願平 11-035776 | 275. 特願平 11-277759 |
| 226. 特願平 11-046372 | 276. 特願平 11-278976 |
| 227. 特願平 11-055835 | 277. 特願平 11-279324 |
| 228. 特願平 11-055867 | 278. 特願平 11-281632 |
| 229. 特願平 11-055930 | 279. 特願平 11-303976 |
| 230. 特願平 11-056957 | 280. 特願平 11-309616 |
| 231. 特願平 11-057381 | 281. 特願平 11-315036 |
| 232. 特願平 11-057749 | 282. 特願平 11-321282 |
| 233. 特願平 11-058103 | 283. 特願平 11-336079 |
| 234. 特願平 11-061079 | 284. 特願平 11-346467 |
| 235. 特願平 11-061080 | 285. 特願平 11-354563 |
| 236. 特願平 11-064193 | 286. 特願平 11-360274 |
| 237. 特願平 11-064372 | 287. 特願平 11-365899 |
| 238. 特願平 11-064506 | 288. 特願平 11-373483 |
| 239. 特願平 11-065136 | 289. 特願平 11-510791 |
| 240. 特願平 11-074385 | 290. 特願平 11-515324 |
| 241. 特願平 11-081225 | 291. 特願 2000-001783 |
| 242. 特願平 11-090383 | 292. 特願 2000-005221 |
| 243. 特願平 11-091875 | 293. 特願 2000-009363 |
| 244. 特願平 11-103231 | 294. 特願 2000-010516 |
| 245. 特願平 11-104509 | 295. 特願 2000-011147 |
| 246. 特願平 11-106920 | 296. 特願 2000-011623 |
| 247. 特願平 11-124187 | 297. 特願 2000-016518 |
| 248. 特願平 11-130771 | 298. 特願 2000-016622 |
| 249. 特願平 11-130814 | 299. 特願 2000-017112 |
| 250. 特願平 11-130815 | 300. 特願 2000-018612 |

目録(4)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 301. 特願2000-019195 | 351. 特願2000-141763 |
| 302. 特願2000-019528 | 352. 特願2000-148843 |
| 303. 特願2000-020067 | 353. 特願2000-152455 |
| 304. 特願2000-030321 | 354. 特願2000-152469 |
| 305. 特願2000-034109 | 355. 特願2000-154484 |
| 306. 特願2000-039082 | 356. 特願2000-161895 |
| 307. 特願2000-040355 | 357. 特願2000-163122 |
| 308. 特願2000-041927 | 358. 特願2000-164584 |
| 309. 特願2000-041929 | 359. 特願2000-179723 |
| 310. 特願2000-045318 | 360. 特願2000-181281 |
| 311. 特願2000-045855 | 361. 特願2000-184259 |
| 312. 特願2000-051488 | 362. 特願2000-184295 |
| 313. 特願2000-051650 | 363. 特願2000-191007 |
| 314. 特願2000-052040 | 364. 特願2000-191265 |
| 315. 特願2000-053707 | 365. 特願2000-192332 |
| 316. 特願2000-054949 | 366. 特願2000-193817 |
| 317. 特願2000-056093 | 367. 特願2000-195384 |
| 318. 特願2000-056879 | 368. 特願2000-196991 |
| 319. 特願2000-057564 | 369. 特願2000-197022 |
| 320. 特願2000-057565 | 370. 特願2000-202801 |
| 321. 特願2000-057566 | 371. 特願2000-216457 |
| 322. 特願2000-058133 | 372. 特願2000-223714 |
| 323. 特願2000-058282 | 373. 特願2000-224970 |
| 324. 特願2000-062316 | 374. 特願2000-225486 |
| 325. 特願2000-064142 | 375. 特願2000-225864 |
| 326. 特願2000-064209 | 376. 特願2000-225978 |
| 327. 特願2000-071119 | 377. 特願2000-226361 |
| 328. 特願2000-076122 | 378. 特願2000-229191 |
| 329. 特願2000-085874 | 379. 特願2000-230551 |
| 330. 特願2000-089078 | 380. 特願2000-237165 |
| 331. 特願2000-092693 | 381. 特願2000-237166 |
| 332. 特願2000-100395 | 382. 特願2000-237533 |
| 333. 特願2000-105139 | 383. 特願2000-246309 |
| 334. 特願2000-105917 | 384. 特願2000-248331 |
| 335. 特願2000-107160 | 385. 特願2000-249232 |
| 336. 特願2000-108409 | 386. 特願2000-256149 |
| 337. 特願2000-109838 | 387. 特願2000-257080 |
| 338. 特願2000-109954 | 388. 特願2000-257083 |
| 339. 特願2000-118361 | 389. 特願2000-260030 |
| 340. 特願2000-120874 | 390. 特願2000-261233 |
| 341. 特願2000-123634 | 391. 特願2000-264743 |
| 342. 特願2000-128431 | 392. 特願2000-265344 |
| 343. 特願2000-131049 | 393. 特願2000-278502 |
| 344. 特願2000-131050 | 394. 特願2000-279557 |
| 345. 特願2000-131745 | 395. 特願2000-292422 |
| 346. 特願2000-134427 | 396. 特願2000-292832 |
| 347. 特願2000-136551 | 397. 特願2000-299812 |
| 348. 特願2000-136572 | 398. 特願2000-307464 |
| 349. 特願2000-138977 | 399. 特願2000-308248 |
| 350. 特願2000-141566 | 400. 特願2000-309581 |

目録(5)

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 401. 特願 2000-319775 | 451. 特願 2001-071436 |
| 402. 特願 2000-322056 | 452. 特願 2001-072650 |
| 403. 特願 2000-333311 | 453. 特願 2001-072668 |
| 404. 特願 2000-334686 | 454. 特願 2001-072963 |
| 405. 特願 2000-334969 | 455. 特願 2001-073028 |
| 406. 特願 2000-343912 | 456. 特願 2001-074964 |
| 407. 特願 2000-347398 | 457. 特願 2001-074965 |
| 408. 特願 2000-347865 | 458. 特願 2001-077257 |
| 409. 特願 2000-358121 | 459. 特願 2001-078671 |
| 410. 特願 2000-368566 | 460. 特願 2001-084173 |
| 411. 特願 2000-374626 | 461. 特願 2001-089541 |
| 412. 特願 2000-375090 | 462. 特願 2001-091911 |
| 413. 特願 2000-378421 | 463. 特願 2001-092337 |
| 414. 特願 2000-378942 | 464. 特願 2001-116171 |
| 415. 特願 2000-378950 | 465. 特願 2001-124294 |
| 416. 特願 2000-384771 | 466. 特願 2001-124452 |
| 417. 特願 2000-387016 | 467. 特願 2001-127575 |
| 418. 特願 2000-394815 | 468. 特願 2001-127576 |
| 419. 特願 2000-396445 | 469. 特願 2001-135357 |
| 420. 特願 2000-399940 | 470. 特願 2001-137087 |
| 421. 特願 2000-400336 | 471. 特願 2001-138103 |
| 422. 特願 2000-401110 | 472. 特願 2001-142583 |
| 423. 特願 2000-401245 | 473. 特願 2001-147081 |
| 424. 特願 2000-401258 | 474. 特願 2001-152364 |
| 425. 特願 2000-503838 | 475. 特願 2001-152379 |
| 426. 特願 2000-571733 | 476. 特願 2001-153447 |
| 427. 特願 2000-571943 | 477. 特願 2001-155572 |
| 428. 特願 2000-602588 | 478. 特願 2001-163740 |
| 429. 特願 2000-602900 | 479. 特願 2001-164819 |
| 430. 特願 2000-618709 | 480. 特願 2001-164997 |
| 431. 特願 2001-003476 | 481. 特願 2001-165133 |
| 432. 特願 2001-005615 | 482. 特願 2001-167910 |
| 433. 特願 2001-007979 | 483. 特願 2001-168784 |
| 434. 特願 2001-016626 | 484. 特願 2001-171705 |
| 435. 特願 2001-025030 | 485. 特願 2001-173331 |
| 436. 特願 2001-037141 | 486. 特願 2001-174421 |
| 437. 特願 2001-037147 | 487. 特願 2001-174553 |
| 438. 特願 2001-042501 | 488. 特願 2001-175898 |
| 439. 特願 2001-044933 | 489. 特願 2001-178169 |
| 440. 特願 2001-047762 | 490. 特願 2001-179858 |
| 441. 特願 2001-050846 | 491. 特願 2001-180552 |
| 442. 特願 2001-053550 | 492. 特願 2001-180554 |
| 443. 特願 2001-054717 | 493. 特願 2001-187735 |
| 444. 特願 2001-059115 | 494. 特願 2001-197185 |
| 445. 特願 2001-059892 | 495. 特願 2001-197897 |
| 446. 特願 2001-060848 | 496. 特願 2001-200854 |
| 447. 特願 2001-062703 | 497. 特願 2001-201356 |
| 448. 特願 2001-065799 | 498. 特願 2001-202971 |
| 449. 特願 2001-065917 | 499. 特願 2001-203089 |
| 450. 特願 2001-068285 | 500. 特願 2001-206505 |

目録(6)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 501. 特願2001-206522 | 551. 特願2001-325367 |
| 502. 特願2001-206523 | 552. 特願2001-326872 |
| 503. 特願2001-209305 | 553. 特願2001-327853 |
| 504. 特願2001-212947 | 554. 特願2001-329023 |
| 505. 特願2001-216505 | 555. 特願2001-332168 |
| 506. 特願2001-220219 | 556. 特願2001-337467 |
| 507. 特願2001-226176 | 557. 特願2001-339396 |
| 508. 特願2001-228287 | 558. 特願2001-339593 |
| 509. 特願2001-228374 | 559. 特願2001-346035 |
| 510. 特願2001-235412 | 560. 特願2001-347316 |
| 511. 特願2001-235747 | 561. 特願2001-347637 |
| 512. 特願2001-238951 | 562. 特願2001-349614 |
| 513. 特願2001-241023 | 563. 特願2001-351730 |
| 514. 特願2001-243930 | 564. 特願2001-352189 |
| 515. 特願2001-246642 | 565. 特願2001-353038 |
| 516. 特願2001-249976 | 566. 特願2001-358446 |
| 517. 特願2001-254377 | 567. 特願2001-358581 |
| 518. 特願2001-254378 | 568. 特願2001-359710 |
| 519. 特願2001-255589 | 569. 特願2001-374928 |
| 520. 特願2001-256576 | 570. 特願2001-376591 |
| 521. 特願2001-257188 | 571. 特願2001-378757 |
| 522. 特願2001-261158 | 572. 特願2001-380473 |
| 523. 特願2001-266004 | 573. 特願2001-382537 |
| 524. 特願2001-266069 | 574. 特願2001-382639 |
| 525. 特願2001-266454 | 575. 特願2001-382699 |
| 526. 特願2001-267194 | 576. 特願2001-385258 |
| 527. 特願2001-267379 | 577. 特願2001-385512 |
| 528. 特願2001-267863 | 578. 特願2001-385513 |
| 529. 特願2001-272977 | 579. 特願2001-385538 |
| 530. 特願2001-273964 | 580. 特願2001-388116 |
| 531. 特願2001-276053 | 581. 特願2001-390122 |
| 532. 特願2001-279406 | 582. 特願2001-392087 |
| 533. 特願2001-280319 | 583. 特願2001-392088 |
| 534. 特願2001-285145 | 584. 特願2001-395196 |
| 535. 特願2001-291059 | 585. 特願2001-396120 |
| 536. 特願2001-292223 | 586. 特願2001-397762 |
| 537. 特願2001-292224 | 587. 特願2001-397998 |
| 538. 特願2001-293000 | 588. 特願2001-401139 |
| 539. 特願2001-293054 | 589. 特願2001-515803 |
| 540. 特願2001-293936 | 590. 特願2001-523852 |
| 541. 特願2001-294013 | 591. 特願2001-557672 |
| 542. 特願2001-298140 | 592. 特願2002-000993 |
| 543. 特願2001-298402 | 593. 特願2002-005746 |
| 544. 特願2001-307340 | 594. 特願2002-010344 |
| 545. 特願2001-309501 | 595. 特願2002-011558 |
| 546. 特願2001-309508 | 596. 特願2002-019752 |
| 547. 特願2001-309984 | 597. 特願2002-020329 |
| 548. 特願2001-310554 | 598. 特願2002-022499 |
| 549. 特願2001-313430 | 599. 特願2002-028046 |
| 550. 特願2001-319360 | 600. 特願2002-028109 |

目録(7)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 601. 特願2002-040151 | 651. 特願2002-162157 |
| 602. 特願2002-042829 | 652. 特願2002-162211 |
| 603. 特願2002-044340 | 653. 特願2002-162365 |
| 604. 特願2002-044640 | 654. 特願2002-167759 |
| 605. 特願2002-046188 | 655. 特願2002-170068 |
| 606. 特願2002-047799 | 656. 特願2002-170902 |
| 607. 特願2002-053190 | 657. 特願2002-176435 |
| 608. 特願2002-053575 | 658. 特願2002-176583 |
| 609. 特願2002-055272 | 659. 特願2002-183722 |
| 610. 特願2002-057253 | 660. 特願2002-185966 |
| 611. 特願2002-057565 | 661. 特願2002-187362 |
| 612. 特願2002-057935 | 662. 特願2002-187957 |
| 613. 特願2002-057963 | 663. 特願2002-188281 |
| 614. 特願2002-066249 | 664. 特願2002-189265 |
| 615. 特願2002-070624 | 665. 特願2002-194627 |
| 616. 特願2002-070987 | 666. 特願2002-197812 |
| 617. 特願2002-071924 | 667. 特願2002-201443 |
| 618. 特願2002-074902 | 668. 特願2002-201575 |
| 619. 特願2002-078164 | 669. 特願2002-202118 |
| 620. 特願2002-081467 | 670. 特願2002-205814 |
| 621. 特願2002-081502 | 671. 特願2002-205825 |
| 622. 特願2002-083081 | 672. 特願2002-217714 |
| 623. 特願2002-084139 | 673. 特願2002-221188 |
| 624. 特願2002-085017 | 674. 特願2002-225469 |
| 625. 特願2002-087342 | 675. 特願2002-225724 |
| 626. 特願2002-094681 | 676. 特願2002-226859 |
| 627. 特願2002-095132 | 677. 特願2002-227286 |
| 628. 特願2002-095389 | 678. 特願2002-229686 |
| 629. 特願2002-100431 | 679. 特願2002-230562 |
| 630. 特願2002-108561 | 680. 特願2002-235294 |
| 631. 特願2002-119320 | 681. 特願2002-235737 |
| 632. 特願2002-120371 | 682. 特願2002-236838 |
| 633. 特願2002-123347 | 683. 特願2002-237058 |
| 634. 特願2002-128854 | 684. 特願2002-237092 |
| 635. 特願2002-133717 | 685. 特願2002-248946 |
| 636. 特願2002-133749 | 686. 特願2002-253322 |
| 637. 特願2002-134313 | 687. 特願2002-253689 |
| 638. 特願2002-141187 | 688. 特願2002-253697 |
| 639. 特願2002-141438 | 689. 特願2002-254096 |
| 640. 特願2002-142260 | 690. 特願2002-257924 |
| 641. 特願2002-149471 | 691. 特願2002-260788 |
| 642. 特願2002-149931 | 692. 特願2002-261499 |
| 643. 特願2002-150541 | 693. 特願2002-264969 |
| 644. 特願2002-154688 | 694. 特願2002-267114 |
| 645. 特願2002-154695 | 695. 特願2002-268987 |
| 646. 特願2002-154823 | 696. 特願2002-270917 |
| 647. 特願2002-158237 | 697. 特願2002-271375 |
| 648. 特願2002-158352 | 698. 特願2002-271473 |
| 649. 特願2002-160277 | 699. 特願2002-273996 |
| 650. 特願2002-162148 | 700. 特願2002-274469 |

目録(8)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 701. 特願2002-276051 | 751. 特願2003-012738 |
| 702. 特願2002-282746 | 752. 特願2003-012774 |
| 703. 特願2002-286487 | 753. 特願2003-015968 |
| 704. 特願2002-289209 | 754. 特願2003-016044 |
| 705. 特願2002-295332 | 755. 特願2003-016940 |
| 706. 特願2002-296911 | 756. 特願2003-017397 |
| 707. 特願2002-299429 | 757. 特願2003-021499 |
| 708. 特願2002-301875 | 758. 特願2003-024347 |
| 709. 特願2002-303838 | 759. 特願2003-024620 |
| 710. 特願2002-312131 | 760. 特願2003-025277 |
| 711. 特願2002-320102 | 761. 特願2003-027647 |
| 712. 特願2002-320704 | 762. 特願2003-027648 |
| 713. 特願2002-325909 | 763. 特願2003-031882 |
| 714. 特願2002-325920 | 764. 特願2003-032932 |
| 715. 特願2002-332232 | 765. 特願2003-038206 |
| 716. 特願2002-339344 | 766. 特願2003-040642 |
| 717. 特願2002-339392 | 767. 特願2003-043961 |
| 718. 特願2002-339541 | 768. 特願2003-050153 |
| 719. 特願2002-339551 | 769. 特願2003-050446 |
| 720. 特願2002-341195 | 770. 特願2003-052520 |
| 721. 特願2002-343807 | 771. 特願2003-052602 |
| 722. 特願2002-344279 | 772. 特願2003-052613 |
| 723. 特願2002-345597 | 773. 特願2003-052877 |
| 724. 特願2002-347401 | 774. 特願2003-053023 |
| 725. 特願2002-348760 | 775. 特願2003-054182 |
| 726. 特願2002-349042 | 776. 特願2003-054798 |
| 727. 特願2002-354594 | 777. 特願2003-054799 |
| 728. 特願2002-357768 | 778. 特願2003-054846 |
| 729. 特願2002-357900 | 779. 特願2003-054847 |
| 730. 特願2002-358019 | 780. 特願2003-054848 |
| 731. 特願2002-358967 | 781. 特願2003-054849 |
| 732. 特願2002-360972 | 782. 特願2003-055452 |
| 733. 特願2002-360975 | 783. 特願2003-056628 |
| 734. 特願2002-368112 | 784. 特願2003-061426 |
| 735. 特願2002-376555 | 785. 特願2003-063532 |
| 736. 特願2002-376774 | 786. 特願2003-065013 |
| 737. 特願2002-376831 | 787. 特願2003-071028 |
| 738. 特願2002-379214 | 788. 特願2003-072979 |
| 739. 特願2002-380624 | 789. 特願2003-074168 |
| 740. 特願2002-381888 | 790. 特願2003-076107 |
| 741. 特願2002-382170 | 791. 特願2003-078999 |
| 742. 特願2002-383870 | 792. 特願2003-079598 |
| 743. 特願2002-521844 | 793. 特願2003-079613 |
| 744. 特願2002-532458 | 794. 特願2003-082466 |
| 745. 特願2002-546564 | 795. 特願2003-083318 |
| 746. 特願2002-548185 | 796. 特願2003-083433 |
| 747. 特願2002-570743 | 797. 特願2003-083480 |
| 748. 特願2003-003450 | 798. 特願2003-085193 |
| 749. 特願2003-012550 | 799. 特願2003-089026 |
| 750. 特願2003-012694 | 800. 特願2003-090331 |

目録(9)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 801. 特願2003-091446 | 851. 特願2003-127136 |
| 802. 特願2003-092654 | 852. 特願2003-127150 |
| 803. 特願2003-093642 | 853. 特願2003-128818 |
| 804. 特願2003-094272 | 854. 特願2003-128897 |
| 805. 特願2003-094719 | 855. 特願2003-129347 |
| 806. 特願2003-095770 | 856. 特願2003-131313 |
| 807. 特願2003-095884 | 857. 特願2003-132280 |
| 808. 特願2003-095885 | 858. 特願2003-132605 |
| 809. 特願2003-095886 | 859. 特願2003-132606 |
| 810. 特願2003-095904 | 860. 特願2003-135591 |
| 811. 特願2003-097283 | 861. 特願2003-136445 |
| 812. 特願2003-097327 | 862. 特願2003-139397 |
| 813. 特願2003-101917 | 863. 特願2003-140684 |
| 814. 特願2003-104928 | 864. 特願2003-142303 |
| 815. 特願2003-105362 | 865. 特願2003-143932 |
| 816. 特願2003-107267 | 866. 特願2003-145221 |
| 817. 特願2003-107268 | 867. 特願2003-145390 |
| 818. 特願2003-107647 | 868. 特願2003-147820 |
| 819. 特願2003-107885 | 869. 特願2003-150690 |
| 820. 特願2003-109575 | 870. 特願2003-153014 |
| 821. 特願2003-115750 | 871. 特願2003-153015 |
| 822. 特願2003-115793 | 872. 特願2003-153016 |
| 823. 特願2003-115847 | 873. 特願2003-153985 |
| 824. 特願2003-115888 | 874. 特願2003-154009 |
| 825. 特願2003-116232 | 875. 特願2003-154841 |
| 826. 特願2003-116895 | 876. 特願2003-155397 |
| 827. 特願2003-118161 | 877. 特願2003-155407 |
| 828. 特願2003-118186 | 878. 特願2003-158017 |
| 829. 特願2003-119749 | 879. 特願2003-161005 |
| 830. 特願2003-119930 | 880. 特願2003-164126 |
| 831. 特願2003-120934 | 881. 特願2003-170051 |
| 832. 特願2003-121233 | 882. 特願2003-170324 |
| 833. 特願2003-121261 | 883. 特願2003-170325 |
| 834. 特願2003-121273 | 884. 特願2003-170326 |
| 835. 特願2003-121780 | 885. 特願2003-170327 |
| 836. 特願2003-122245 | 886. 特願2003-170328 |
| 837. 特願2003-123984 | 887. 特願2003-170329 |
| 838. 特願2003-124654 | 888. 特願2003-170330 |
| 839. 特願2003-124655 | 889. 特願2003-170573 |
| 840. 特願2003-124826 | 890. 特願2003-171576 |
| 841. 特願2003-124829 | 891. 特願2003-171619 |
| 842. 特願2003-124833 | 892. 特願2003-172898 |
| 843. 特願2003-124835 | 893. 特願2003-175819 |
| 844. 特願2003-125388 | 894. 特願2003-177298 |
| 845. 特願2003-125403 | 895. 特願2003-180198 |
| 846. 特願2003-125405 | 896. 特願2003-182958 |
| 847. 特願2003-127090 | 897. 特願2003-192763 |
| 848. 特願2003-127093 | 898. 特願2003-192775 |
| 849. 特願2003-127109 | 899. 特願2003-194837 |
| 850. 特願2003-127130 | 900. 特願2003-197229 |

目録(10)

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 901. 特願 2003-198340 | 951. 特願 2003-338191 |
| 902. 特願 2003-204075 | 952. 特願 2003-339542 |
| 903. 特願 2003-205349 | 953. 特願 2003-340181 |
| 904. 特願 2003-205710 | 954. 特願 2003-342519 |
| 905. 特願 2003-206548 | |
| 906. 特願 2003-207698 | |
| 907. 特願 2003-207771 | |
| 908. 特願 2003-207772 | |
| 909. 特願 2003-207850 | |
| 910. 特願 2003-270049 | |
| 911. 特願 2003-271473 | |
| 912. 特願 2003-272421 | |
| 913. 特願 2003-275055 | |
| 914. 特願 2003-277958 | |
| 915. 特願 2003-279130 | |
| 916. 特願 2003-283972 | |
| 917. 特願 2003-284055 | |
| 918. 特願 2003-286640 | |
| 919. 特願 2003-289138 | |
| 920. 特願 2003-293912 | |
| 921. 特願 2003-296474 | |
| 922. 特願 2003-298558 | |
| 923. 特願 2003-299424 | |
| 924. 特願 2003-303979 | |
| 925. 特願 2003-304452 | |
| 926. 特願 2003-304453 | |
| 927. 特願 2003-305689 | |
| 928. 特願 2003-305844 | |
| 929. 特願 2003-306137 | |
| 930. 特願 2003-307564 | |
| 931. 特願 2003-313014 | |
| 932. 特願 2003-315355 | |
| 933. 特願 2003-318801 | |
| 934. 特願 2003-321497 | |
| 935. 特願 2003-322948 | |
| 936. 特願 2003-324974 | |
| 937. 特願 2003-326510 | |
| 938. 特願 2003-327645 | |
| 939. 特願 2003-327907 | |
| 940. 特願 2003-328600 | |
| 941. 特願 2003-328840 | |
| 942. 特願 2003-330418 | |
| 943. 特願 2003-330569 | |
| 944. 特願 2003-331848 | |
| 945. 特願 2003-332756 | |
| 946. 特願 2003-333798 | |
| 947. 特願 2003-333932 | |
| 948. 特願 2003-334036 | |
| 949. 特願 2003-334083 | |
| 950. 特願 2003-336365 | |

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-129347
受付番号	20308550848
書類名	出願人名義変更届 (一般承継)
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成16年 3月16日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】	委任状 (代理権を証明する書面)	1
---------	------------------	---

特願2003-129347

出願人履歴情報

識別番号

[000006792]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月28日
新規登録
埼玉県和光市広沢2番1号
理化学研究所

特願 2003-129347

出願人履歴情報

識別番号

[503359821]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

2003年10月 1日
新規登録
埼玉県和光市広沢2番1号
独立行政法人理化学研究所